ÜBER KRISTALLINISCH-FLÜSSIGE HALOGENVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

KARL MATTENKLODT

AUS BIELEFELD (WESTFALEN).

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.
1911.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Meiner lieben Mutter und dem Andenken
meines lieben Vaters!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Theoretischer Teil 7

II. Experimenteller Teil 16

A. Über o-Brombenzaldehyd 16

B. Einfluss des Halogens auf den liquokristallinen Zustand 17

C. Versuche mit Äthylverbindungen und Nitroverbindungen 27

D. Über Chloramidobenzoesäure 36

Digitized by the Internet Archive
in 2026

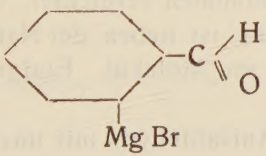
https://archive.org/details/IA41544726_0104

I. Theoretischer Teil.

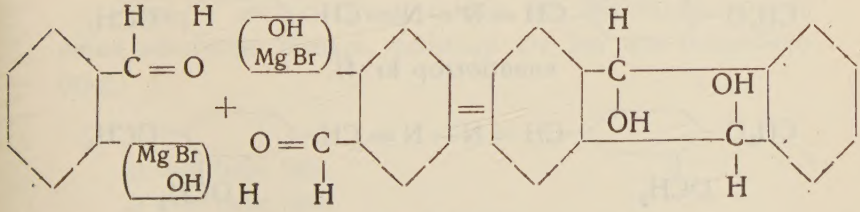
Grignard verdanken wir die wichtige Entdeckung, daß bei Gegenwart von absolutem Aether die Monobromderivate verschiedener Kohlenwasserstoffe sich mit Magnesium vereinigen. Die dabei entstehenden Alkylmagnesiumhaloide ermöglichen vermöge ihrer großen Reaktionsfähigkeit die synthetische Darstellung einer großen Reihe von organischen Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. a. m.

Auf dieser Tatsache fußt der erste Teil der vorliegenden Arbeit.

Vom o-Brombenzaldehyd ausgehend versuchte ich durch Condensation zweier Moleküle dieses Körpers zu sekundären Alkoholen zu gelangen. Die primär entstehenden Brommagnesium-Verbindungen



sollten sich bei Zutritt der Elemente des Wassers zu Verbindungen von folgender Struktur vereinigen:



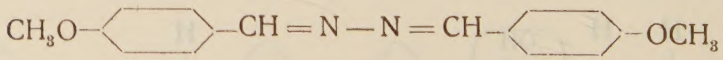
Alle meine Versuche jedoch, diese Körper zu erhalten, hatten nur negative Resultate. Ich lasse dahingestellt, ob der Grund dazu in der ortho-Stellung des Halogens zu suchen ist oder darin, daß der ortho-Brombenzaldehyd nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Vorländer begann ich nun mit Untersuchungen über den Einfluß der Halogene, besonders des Chlors auf den flüssig-kristallinischen Zustand aromatischer Verbindungen.

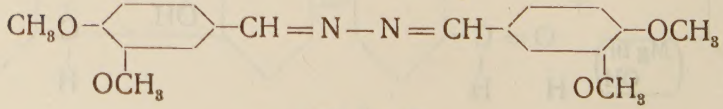
Wie schon mehrfach festgestellt worden ist, sind hauptsächlich drei Faktoren zu unterscheiden, welche die Fähigkeit eines Körpers, kristallinisch-flüssige Phasen zu bilden, günstig beeinflussen. Zunächst muß das Molekül eine möglichst lange lineare Struktur haben; daneben ist das Vorhandensein gewisser ungesättigter Atomgruppen, wie —C=N—, —N=N—, —C=C— von Bedeutung und endlich das Vorkommen verschiedener Radikale, wie $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-C_6H_5$ u. a. m.

Wird die lineare Struktur durch Einführung eines seitlichen Substituenten aufgehoben, so wird dadurch das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase verändert, teilweise sogar vollkommen vernichtet. Maßgebend für den Grad dieser Änderung ist neben der Natur des Substituenten seine Stellung im Molekül. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Das Azin des Anisaldehyds mit unverzweigter linearer Struktur ist kristallinisch-flüssig, das des Veratrylaldehyds mit verzweigter Kette dagegen nicht:



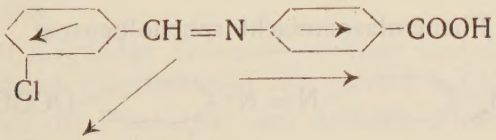
enantiotrop kr. fl.



nicht kr. fl.

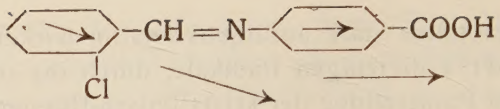
Als besonders stark antiliquokristallin wirkend betont Reichardt[1]) diejenigen Radikale, durch die in der unverzweigten Parastellung der kristallinisch-flüssige Zustand hervorgerufen wird.

Betreffs der Halogene haben Huth[2]) und Froelich[3]) gefunden, daß sie in Parastellung die Bildung liquokristalliner Phasen begünstigen, jedoch in verschiedenem Maße, vom Chlor zum Jod abnehmend. Befindet sich das Halogen in Meta-Stellung, so übt es nach Froelich[3]) eine stark antiliquokristalline Wirkung aus, eine Tatsache, die auch Reichardt[1]) bei seinen Versuchen schon gefunden hat. Auch hier ist wieder der verschiedene Einfluß der Halogene zu bemerken. Während Chlor den kristallinisch-flüssigen Zustand höchstens von der Enantiotropie zur Monotropie herabzudrücken vermag, verhindert Brom und noch stärker Jod das Zustandekommen der liquokristallinen Phase vollkommen. Die Tatsache, daß die ortho-Stellung eine stärkere antiliquokristalline Kraft ausübt als die meta-Stellung, erklärt Froelich[3]) aus der größeren Ablenkung der Richtungsenergien aus der symmetrischen Richtung.



Hier in meta-Stellung bilden die Richtungsenergien einen stumpfen Winkel, während sie bei der ortho-Stellung:

1) Diss. Halle 1909.
2) Diss. Halle 1909.
3) Diss. Halle 1910.



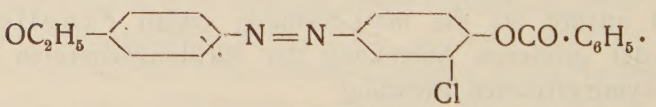
einen spitzen Winkel bilden und dadurch das Entstehen kristallinisch-flüssiger Phasen ganz erheblich beeinträchtigen.

Mir war nun die Aufgabe gestellt, den Einfluß des Chlors in ortho- und meta-Stellung weiter zu untersuchen.

Die oben angeführten theoretischen Forderungen werden durch die Ergebnisse meiner Versuche vollauf bestätigt.

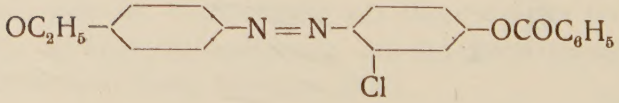
Während bei Reichardt[1]) die seitliche Einführung eines Bromatomes den kristallinisch-flüssigen Zustand gänzlich aufhebt, zeigen meine chlorsubstituierten Körper noch vollkommen liquokristallinen Charakter:

Phenetolazoorthochlorphenolbenzoat



ist monotrop kr. fl.

Phenetolazometachlorphenolbenzoat

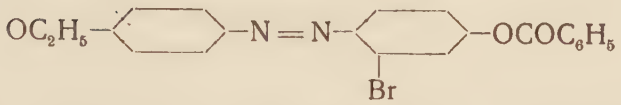


zeigt mehrere feste Phasen, von denen eine enantiotrop, die andere monotrop ist.

Auch meine bromhaltigen Körper sind zum Teil, wenn auch abgeschwächt, doch deutlich wahrnehmbar, kristallinisch-flüssig:

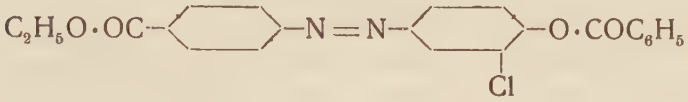
1) Diss. Halle 1909.

Phenetolazometabromphenolbenzoat

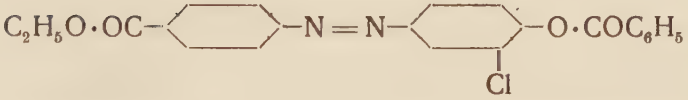


ist monotrop.

Die von mir dargestellten Kuppelungsprodukte von m- und o-Chlorphenol mit p-Amidobenzoesäure:



und



konnte ich leider nicht auf liquokristalline Eigenschaften prüfen, da wegen ihres hohen Schmelzpunktes und teilweiser Zersetzung ein mikroskopische Untersuchung nicht möglich war.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Substanzen, die durch Condensation von o- und m-Chloraethoxybenzaldehyd mit Phenetidin und Anisidin erhalten wurden mit ihren liquokristallinen Eigenschaften angegeben:

	Cl	Cl
Aethoxybenzal	meta	ortho
Phenetidin	mono	mono . 2 f.
Anisidin	mono	nicht . 2 f.

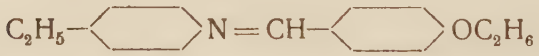
Erläuterung:
mono = monotrop kr. fl.
nicht = nicht kr. fl.
2 f = 2 feste Phasen.

Auch aus dieser Tabelle ersieht man die größere antiliquokristalline Wirkung der ortho- im Vergleich zur meta-Stellung.

In den Rahmen dieser Arbeit fallen noch Versuche, vom p-Nitroaethylbenzol ausgehend zu flüssig-kristallinischen Substanzen zu gelangen.

Die besonders günstige liquokristalline Wirkung, welche Vorländer[1]) dem Aethyl wegen seiner linearen Struktur zuschreibt, kommt bei den von mir dargestellten und untersuchten Körpern gleichfalls zur Geltung:

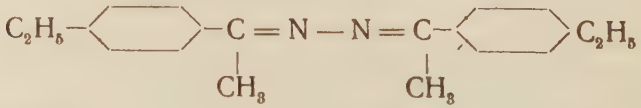
p-Aethoxybenzal-p-aethylanilin



ist monotrop kr. fl., während das p-Anisal-p-aethylanilin

infolge der im Vergleich zum OC_2H_5 schwächeren Wirkung des OCH_3 nicht kr. fl. ist.

Merkwürdig erscheint auf den ersten Blick, daß das Azin des p-Aethylacetophenons

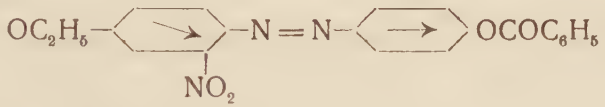


1) Vorländer, kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart 1908. Seite 53.

kristallinisch-flüssig ist. Es läßt sich dies jedoch mit der Theorie recht gut vereinbaren. Die molekulare Struktur des Azins ist so lang, außerdem sind so viele den kristallinisch-flüssigen Zustand begünstigende Gruppen (zwei C_2H_5 und zwei ungesättigte $-C=N-$) vorhanden, daß die seitliche Abzweigung des schwachen CH_3 nicht im Stande ist, die Bildung der kristallinisch-flüssigen Phase zu verhindern.

Weiter gehören hierher einige Untersuchungen über den Einfluß einer orthoständigen Nitrogruppe.

Wie aus der molekularen Struktur der dargestellten Körper leicht zu ersehen ist, hat keiner derselben liquokristallinen Charakter.



Infolge der ortho-Stellung der NO_2-Gruppe werden die Richtungsenergien soweit abgelenkt, daß das Zustandekommen kr. fl. Phasen unmöglich wird.

Zum Schluß unternahm ich es noch, eine Monochloramidobenzoesäure darzustellen, um damit parallele Untersuchungen zu der Monobromamidobenzoesäure von Reichardt[1]) durchzuführen. Meine Versuche scheiterten jedoch daran, daß beim Chlorieren eine Dichloramidobenzoesäure entstand.

Im Folgenden habe ich die von mir neu dargestellten und beschriebenen Substanzen zusammengestellt:

1. Phenetolazometachlorphenolbenzoat kr. fl.
2. „ ortho „ „ kr. fl.

---

1) Diss. Halle 1909.

3.	Phenetolazoorthochlorphenolacetat	nicht
4.	„ meta „ acetat	kr. fl.
5.	„ „ bromphenol „	nicht
6.	„ „ „ benzoat	kr. fl.
7.	Metachlorphenolazobenzoesäure-aethylester — benzoyliert	zersetzt
8.	Derselbe acetyliert	2 f.
9.	Orthochlorphenolazobenzoesäure-aethylester — benzoyl.	zersetzt
10.	Derselbe acetyliert	2 f.
11.	3 Chlor—4—aethoxybenzaldehyd	sind Flüssigkeiten
12.	2 „ —4— „ „	sind Flüssigkeiten
13.	3 Chlor—4—aethoxybenzalphenetidin	kr. fl.
14.	2 „ —4— „ „	kr. fl.
15.	3 „ —4— „ anisidin	kr. fl.
16.	2 „ —4— „ „	2 f.
17.	3 „ —4— „ azin	kr. fl.
18.	2 „ —4— „ „	schmilzt zu hoch
19.	Anisal-p-aethylanilin	nicht
20.	p-Aethoxybenzal-p-aethylanilin	kr. fl.
21.	p-Aethylazophenolbenzoat	nicht
22.	„ „ acetat	missl.
23.	p-Aethylbenzophenon	ist ein Öl.
24.	p-p′-diaethyl-α-α′dimethyl-benzalazin	kr. fl.
25.	o-Nitrophenetolazophenol-benzoat	nicht
26.	— acetat	nicht
27.	Azoxyphenetidin	missl.

28.	m-Aethoxyl-o-phenylen-triazin	nicht
29.	Dichloracetaminobenzoesäure	nicht
30.	Dichloraminobenzoesäure	
31.	„ „ aethylester	
32.	Derselbe gekuppelt mit Phenol und benzoyliert	zersetzt.

II. Experimenteller Teil.

A. Über o-Brombenzaldehyd.

1 gr. o-Brombenzaldehyd wird nach Grignard[1]) mit 0,2 gr. Magnesiumpulver und etwas absolutem Aether versetzt und die schwache Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Als Reaktionsprodukt ergibt sich ein Oel, in dem erst nach tagelangem Stehen eine ganz geringe Kristallisation eintritt. Die anfangs farblosen Kristalle zersetzen sich beim Abpressen auf dem Tonteller und färben sich rot.

Ein gleich schlechtes Resultat wird erzielt bei Verwendung von Magnesium, welches durch Erhitzen mit Jod aktiviert[2]) worden ist.

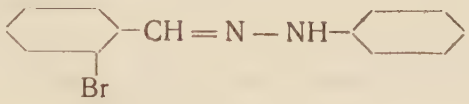
Auch durch Variation der Mengenverhältnisse sowie der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Zeit) war kein besserer Erfolg zu erzielen.

Ein Kondensationsversuch von 3 gr. o-Brombenzaldehyd mit 0,6 gr. aktiviertem Magnesium auf dem Wasserbade lieferte eine kleine Menge sternförmig gruppierter Nadeln, die in Sodalösung löslich sind und aus heißem Wasser umkristallisiert bei 156—157° schmelzen. Der Körper zersetzt sich nach ganz kurzer Zeit.

Condensationsversuche von o-Brombenzaldehyd mit Acetophenon nach Kostanecki[3]) sowie mit p-Amidobenzoesäure mißlangen gleichfalls.

1) Compt. rend. 130, 1322.
2) Chem. Centr. 1905, II, 1167.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 492.

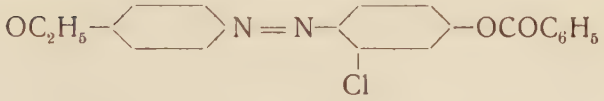
Mit essigsaurem Phenylhydrazin erhielt ich das o-Brombenzalphenylhydrazon:



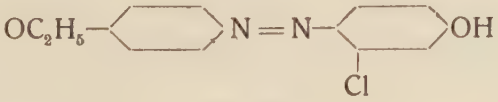
kleine gelbe Nadeln aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 141—42°.

B. Einfluss des Halogens auf den liquokristallinen Zustand.

Phenetolazometachlorphenolbenzoat.



Läßt man die salzsaure Diazolösung aus diazotiertem p-Phenetidin einfließen in eine alkalische Lösung von m-Chlorphenol, so erhält man eine braunrote Lösung, aus der sich bei Zusatz von Essigsäure ein bräunlicher, anfangs ölig, hernach fest werdender Niederschlag abscheidet. Der entstandene Azokörper



wird in Kalilauge gelöst und zur Darstellung der Benzoylverbindung mit Benzoylchlorid geschüttelt. Es resultiert ein gelblicher Kristallbrei. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton kristallisiert der Azokörper in schönen gelben Nadelbüscheln; Schmelzpunkt 143°.

Analyse.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N_2Cl$

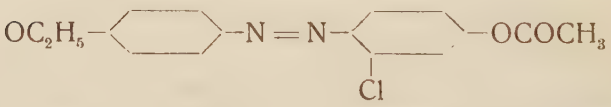
	gefunden
$Cl = 9{,}26\%$	$9{,}60\%$

0,1665 gr Subst. gaben bei $t = 15^0$ und $b = 761$ mm $v = 10{,}7$ ccm Stickstoff

berechnet	gefunden
$N = 7{,}37\%$	$N = 7{,}50\%$

Dieses Phenetolazometachlorphenolbenzoat hat zwei, vielleicht drei feste Phasen, von denen die eine strahlig kristallinische von einer zweiten, aus gekrümmten Nadeln bestehenden, aufgezehrt wird. Die strahlig kristallinische wird schon beim Aufschmelzen kristallinisch-flüssig, ist also enantiotrop, während die zweite Phase monotrop ist.

Phenetolazometachlorphenolacetat.



Ich stellte diese Verbindung her durch Erwärmen des Azokörpers mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser resultiert eine braunrote, allmählich fest werdende Masse, die in Weingeist, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich ist. Aus Aceton umkristallisiert: feine strahlige braune Kristalle; Schmelzpunkt 81°.

Analyse.

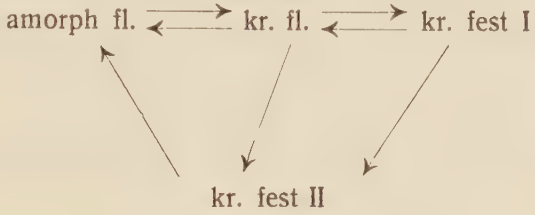
0,1836 gr Subst. gaben bei $t = 18^0$ und $b = 759$ mm $v = 13{,}8$ ccm N.

berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl$

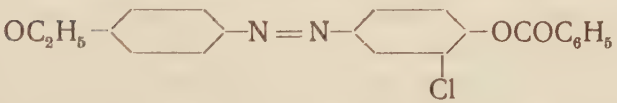
	gefunden
$N = 8{,}80\%$	$N = 8{,}64\%$.

Dieses Phenetolazometachlorphenolacetat hat zwei feste Phasen, von denen die eine, kleinkristallinische, aus strahligen Kristallen gebildete auch beim Aufschmelzen kristallinisch-flüssig wird. Diese wird beim Anwärmen von der zweiten, strahlig tafeligen, aufgezehrt, die ihrerseits monotrop ist.

Folgendes Schema veranschaulicht die Vorgänge beim Aufschmelzen und Erkalten:

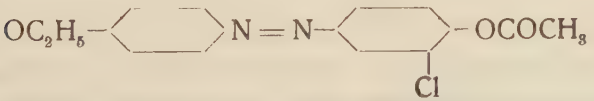


Phenetolazoorthochlorphenolbenzoat.



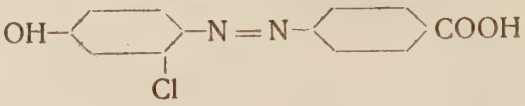
In gleicher Weise wie die meta-Verbindung wurde aus dem ortho-Chlorphenol über den entsprechenden Azokörper die ortho-Benzoylverbindung erhalten, die aus Aceton in schönen gelben Kristallbüscheln kristallisiert. Sie schmilzt bei 113° und ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die kristallinische Flüssigkeit besteht aus sehr kleinen Tröpfchen.

Phenetolazoorthochlorphenolacetat.



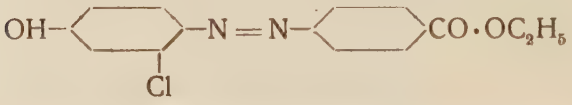
Analog der oben beschriebenen meta-Verbindung wurde die ortho-Verbindung in braunen, in Weingeist löslichen Kristallen erhalten und aus Weingeist und Aceton umkristallisiert. Sie ist nicht kristallinisch-flüssig.

Kupplung von p-Diazobenzoesäure mit m-Chlorphenol.



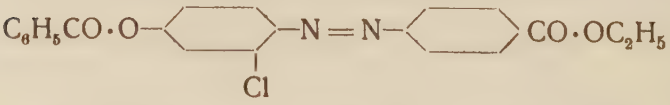
Die p-Amidobenzoesäure wird diazotiert und die Lösung in eine alkalische Lösung von m-Chlorphenol eingegossen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt in ziegelroten Kristallen das Reaktionsprodukt aus; es ist in heißem Weingeist leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung.

Aethylester des Kupplungsproduktes.



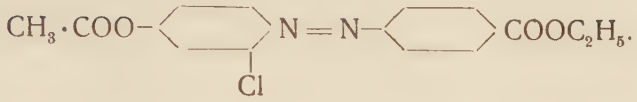
Die Säure wurde auf folgende Weise esterifiziert. 1 Teil wird mit 5 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil conc. Schwefelsäure am Rückflußkühler 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung in eine Mischung von conc. Soda- und Natriumacetatlösung eingegossen. Hierbei scheidet sich der Ester erst ölig, bald fest werdend, in rötlich-braunen Kristallen ab, die in Weingeist, Benzol, Toluol leicht, in heißem Wasser und Petrolaether schwer löslich sind.

Darstellung der Benzoylverbindung.



Beim Schütteln des Esters in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid scheidet sich die Benzoylverbindung als ein rötlich-gelber Kristallbrei ab. Nach dem Abpressen der öligen Beimengungen erscheinen orangegelbe Kristalle, die mit Sodalösung gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 116° unter Zersetzung.

Darstellung der Acetylverbindung.



Derselbe Ester wurde durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Es resultieren gelbe Kristallflocken, die in Weingeist, Petrolaether, Benzol leicht, in Aceton schwer löslich sind. Aus letzterem kristallisiert die Acethylverbindung in gelben, sternförmigen Kristallen; Schmelzpunkt 80—81°.

Analyse.

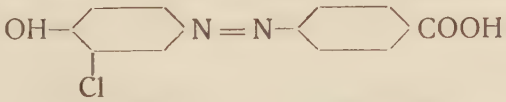
0,0548 gr Subst. gaben bei $t = 14°$ und $b = 742$ mm $v = 3{,}6$ ccm N.

berechnet für $C_{17}H_{15}O_4N_2Cl$

	gefunden:
$N = 8{,}09\,\%$	$N = 7{,}51\,\%$

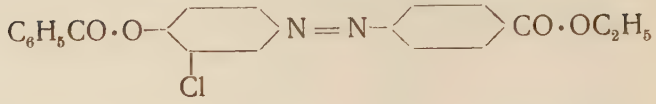
Diese Acetylverbindung zeigt unter dem Mikroskop 2 feste Phasen. Beim Erstarren wird die erste, nadelförmige, von der zweiten, rosettenförmigen Phase aufgezehrt.

Kupplung von p-Diazobenzoesäure mit o-Chlorphenol.



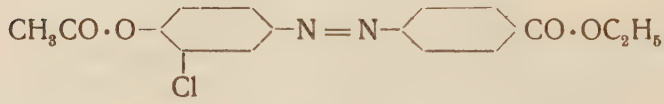
Analog der Darstellung der m-Verbindung wurde die Kupplung mit o-Chlorphenol vorgenommen. Die aus der alkalischen Lösung nach Zusatz von Salzsäure als brauner Niederschlag abgeschiedene Säure wird durch Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert. Beim Eingießen in die Soda-Natriumacetatlösung erscheint der Ester als gelber Kristallbrei. Er wird nach dem Abpressen sogleich zur Herstellung der Benzoyl- und Acetylverbindung verwendet.

Darstellung der Benzoylverbindung.



Die Darstellung dieser Benzoylverbindung ist die übliche. Die Verbindung wird in schwach orange gefärbten Kristallen erhalten und ist in Aceton schwer, in Weingeist leichter löslich. Zur Befreiung von etwa beigemengten Zersetzungsprodukten wird sie mit Sodalösung gewaschen, und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert: gelbrote Kristalle, die beim Aufschmelzen kristallinisch flüssig erscheinen, aber sich schon nach kurzer Zeit zersetzen.

Darstellung der Acetylverbindung.

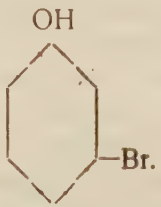


Der Ester wurde in bekannter Weise acetyliert; es entsteht eine anfangs ölige, beim Schütteln fest werdende braune Masse.

Die Acetylverbindung kristallisiert aus Aceton in gelbbraunen Kristallen; Schmelzpunkt 117°.

Wie bei der m-Verbindung fand ich auch hier 2 feste Phasen.

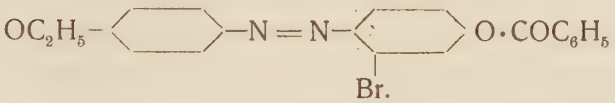
Darstellung von m-Bromphenol.



Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des m-Bromphenols diente mir m-Bromanalin. Nach dem Verfahren

von Wurster und Nölting[1]) übergoß ich eine abgewogene Menge m-Bromanilin mit conc. Salpetersäure und leitete unter Kühlung gasförmige salpetrige Säure ein. Auf Zusatz von absolutem Alkohol und viel wasserfreiem Aether entstand eine weiße Fällung, die in Wasser gelöst, digeriert und mit Aether aufgenommen wurde. Nach Verdunsten desselben hinterblieb das m-Bromphenol, das bei 227—228° siedet.

Phenetolazometabromphenolbenzoat.



Mit dem so gewonnenen m-Bromphenol wurde auf dieselbe Weise Diazophenetol gekuppelt, wie beim m-Chlorphenol. Der entstehende Azokörper ist eine braune harzige Masse, die zur Darstellung der Benzoylverbindung in Alkalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Die anfangs harzig abgeschiedene Benzoylverbindung kristallisiert aus Aceton in gelben, sternförmig gruppierten Nadeln; Schmelzpunkt 137°.

Analyse.

0,0552 gr Subst. gaben bei $t = 13{,}8°$ und $b = 745$ mm
$v = 3{,}2$ ccm N.

berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N_2Br$ gefunden:

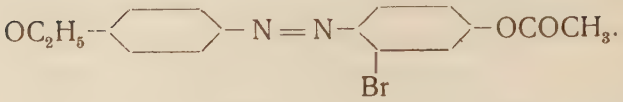
$N = 6{,}61\,\%$ $N = 6{,}64\,\%$.

Die vorliegende Bromverbindung ist trotz des m- ständigen Br monotrop kristallinisch-flüssig.

---

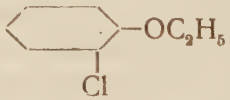
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 905.

Phenetolazometabromphenolacetat.



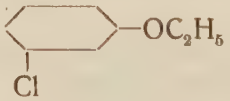
Ich gelangte zu dieser Verbindung durch Behandeln der essigsauren Lösung des oben erwähnten Azokörpers mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Natriumacetat. Die Acetylverbindung fällt beim Eingießen dieser Lösung in Wasser braun nieder und erscheint, aus heißem Wasser und etwas Weingeist umkristallisiert in gelben Kristallen ; Schmelzpunkt 84°. Sie wird nach dem Aufschmelzen sehr schwer wieder fest und ist nicht kristallinisch-flüssig.

Orthochlorphenolaethylaether.



Dieser Körper wurde erhalten durch Erhitzen eines äquivalenten Gemenges von o-Chlorphenol, Aethylbromid und Kalilauge während einiger Stunden im Bombenrohr auf 130°.[1]) Nach dem Aufnehmen in Aether, Trocknen und Fraktionieren ergibt sich eine leidlich gute Ausbeute an reinem Orthochlorphenolaethylaether. Er ist eine schwach gelb gefärbte, bei 205—208° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

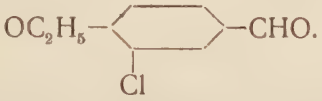
Metachlorphenolaethylaether.



1) A. 176, 39.

erhielt ich nach derselben Vorschrift wie die o-Verbindung, mit der er große Ähnlichkeit zeigt. Der Aether ist auch schwach gelb gefärbt und siedet bei 204—206°.

3 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd.



Zu dieser Verbindung gelangte ich durch Anwendung des Gattermann'schen Verfahrens zur Darstellung aromatischer Aldehyde. An Stelle des Kohlenoxyds benutzte ich wasserfreie Blausäure.[1])

3 gr. o-Chlorphenolaethylaether werden in Benzol gelöst und mit 2,6 gr. Aluminiumchlorid und 3 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Der mit Wasserdampf übergetriebene Aldehyd wird zur Reinigung in die Bisulfitverbindung übergeführt und nach Zersetzen derselben durch Soda wieder mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat mit Aether aufgenommen bleibt nach dem Trocknen und Abdestillieren ca. 1—2 gr. Aldehyd als schwach gelbe, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit.

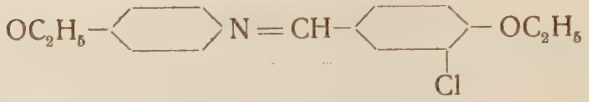
2 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd.

Diesen Aldehyd erhielt ich, indem ich vom Metachlorphenolaethylaether ausgehend ganz analog der eben geschilderten Darstellungsweise verfuhr. Er gleicht in Aussehen und Geruch dem vorher beschriebenen Aldehyd.

1) Gattermann, A. 357, 318.

Condensation dieser Aldehyde mit Phenetidin, Anisidin und Hydrazinsulfat.

3 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Phenetidin.

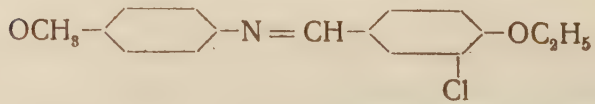


Ein äquivalentes Gemisch beider Substanzen wird in Weingeist gelöst und die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt in Gestalt kleiner gelber Nadeln das Reaktionsprodukt zurück, das nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 124° schmilzt. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich der Körper als monotrop kristallinisch-flüssig.

2 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Phenetidin.

Ich verfuhr hier wie eben angegeben. Die entstehende Verbindung kristallisiert aus Weingeist in gelben Nadeln und schmilzt bei 91°. Sie ist ebenfalls monotrop kristallinisch-flüssig und zeigt 2 feste Phasen.

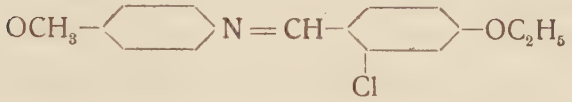
3 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Anisidin.



Eine in gleicher Weise vorgenommene Condensation mit Anisidin führte zu gelblichen Kristallen. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig und Wasser, sublimiert bei

starkem Erhitzen, wird aber beim Erkalten monotrop kristallinisch-flüssig.

2 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Anisidin.



Auch diese Verbindung wurde auf demselben Wege erhalten; sie kristallsiert aus Weingeist und Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 85° und hat 2 feste Phasen. Die kleinen Tropfen der Schmelze werden nicht wieder fest.

3 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Hydrazin.

Die bei Gegenwart von wasserfreier Soda ausgeführte Condensation mit schwefelsaurem Hydrazin lieferte gelbliche Kristalle, die aus Eisessig und Weingeist umkristallisiert wurden. Ich konnte leider nur eine geringe Menge des Aldehydes anwenden.

Die mikroskopische Untersuchung des Azins ergab nach dem Schmelzen liquokristalline Eigenschaften.

2 Chlor-4-aethoxybenzaldehyd und Hydrazin.

Diese auf gleichem Wege erhaltene Verbindung besteht aus gelben Kristallen. Sie werden aus Eisessig und Aceton umkristallisiert und schmelzen ziemlich hoch. Die mikroskopische Untersuchung gab kein sicheres Resultat.

C. Versuche mit Aethylverbindungen und mit Nitroverbindungen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung flüssig-kristallinischer Substanzen mit einer endständigen Aethylgruppe gedachte ich den p-Aethylbenzaldehyd zu nehmen.

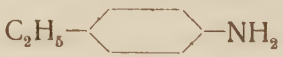
Ich versuchte zunächst, vom Aethylbenzol ausgehend, diesen Aldehyd nach dem bekannten Gattermann'schen Verfahren zu gewinnen; aber obgleich ich das Kohlenoxyd durch wasserfreie Blausäure ersetzte und schließlich Aluminiumbromid statt $AlCl_3$ verwendete — es resultierte niemals der Aldehyd.

Ich wählte nunmehr das p-Nitroaethylbenzol als Ausgangssubstanz.

p-Nitroaethylbenzol.

wurde nach dem von Beilstein[1]) stammenden Verfahren aus Aethylbenzol dargestellt. Man erhält so ein Öl, das sich nach etwa 20 maligem Fraktionieren in 2 Hauptfraktionen trennt. Die höher siedende, das p-Nitroaethylbenzol, das in der Hauptsache zwischen 238° und 244° überging, wurde zu den weiteren Versuchen verwendet. Es ist ein hellgelbes angenehm riechendes Öl.

p-Aethylanilin oder p-Aminoaethylbenzol.



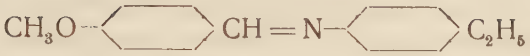
Durch Reduktion des p-Nitroaethylbenzols mittels Zinnchlorür und Salzsäure[2]) erhielt ich das p-Aethylanilin als eine wasserhelle, an der Luft sich rasch bräunende Flüssigkeit; Siedepunkt 216—218°.

---

1) A. 156, 206.

2) A. 156, 208.

Anisal-p-aethylanilin.



Das so erhaltene p-Aethylanilin wurde mit Anisaldehyd kondensiert. Ein Gemisch gleicher Teile von beiden blieb beim Erhitzen auf dem Wasserbade und über der Flamme unverändert. Erst nach weiterem Zusatz von Anisaldehyd und abermaligem stundenlangen Erhitzen schied sich beim Erkalten das Reaktionsprodukt kristallinisch ab. Es kristalliert aus Aceton und Wasser in feinen langen gelben Nadeln, und schmilzt bei 177°. Es ist nicht flüssig kristallinisch.

p-Aethoxylbenzal-p-aethylanilin.

Äquivalente Mengen p-Aethoxylbenzaldehyd und p-Aethylanilin anfangs auf dem Wasserbade, später im Schwefelsäurebade auf 130° erhitzt reagieren nicht. Erst nach mehrstündigem Erhitzen im Ölbade auf 160° und darauffolgendem langem Stehen wurde die Masse kristallinisch. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller und Umkristallisieren aus Weingeist und Wasser erhielt ich den Körper rein schwach gelb gefärbte Schuppen, Schmelzpunkte 59°.

Analyse.

0,066 gr Subst. gaben bei $t = 17{,}2°$ und $b = 761$ mm $v = 3{,}4$ ccm N.

berechnet für $C_{17}H_{19}ON$

	gefunden:
$N = 5{,}53\%$	$N = 5{,}95\%$

Vorliegende Verbindung ist monotrop kristallinisch flüssig und zeigt 2 feste Phasen.

Ein Versuch, aus p-Aethylanilin mittels der Diazoverbindung und mit ammoniakalischem Kupferoxydul[1]) das Azoaethylbenzol darzustellen, führte nur zu einer braunen öligen Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen war.

Hydrazoaethylbenzol.

Durch Reduktion des p-Nitroaethylbenzol mit Zinkstaub in alkalischer Lösung versuchte ich, das Hydrazoaethylbenzol darzustellen. Das in geringer Menge abgeschiedene Reaktionsprodukt oxydierte sich aber schon beim Absaugen, so daß ich von einer weiteren Verarbeitung desselben Abstand nehmen mußte.

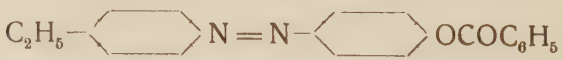
Azoxyaethylbenzol.

Die Reduktion des p-Nitroaethylbenzols mit Na-methylat ergab eine so geringe Ausbeute einer bräunlichen Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Eisessig bei etwa 145° schmolz, daß ein neuer Reduktionsversuch nach dem Verfahren von W o h l[2]) unternommen wurde.

5 gr. Nitroaethylbenzol, 5 gr. Zinkstaub und 6 gr. Chlorammonium wurden mit einer Mischung von 50 gr. Benzol und 80 ccm. Wasser etwa 4 Stunden lang geschüttelt.

Doch auch dieser Versuch war erfolglos, denn nach dem Abdunsten des Benzols fand ich das Nitroaethylbenzol unverändert vor.

Kupplung von diazotiertem p-Aethylanilin mit Phenol und Darstellung der Benzoylverbindung.

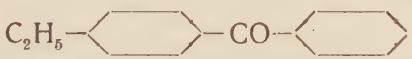


1) A. 320, 123.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4150.

Ich diazotierte das Aethylanilin und ließ die Diazolösung in eine alkalische Phenollösung einfließen. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich das Kupplungsprodukt als schwarzbraune ölige Masse aus, die zur Darstellung der Benzoylverbindung in Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt wird. Dabei entsteht eine kristallinische Masse, die beim Umkristallisieren aus Aceton und Weingeist gelblich graue Kriställchen ergibt und nicht kristallinisch flüssig ist.

Beim Acetylieren des Kupplungsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich nur eine braune schmierige Masse.

p-Aethylbenzophenon.



Die Condensation von Benzoylchlorid mit Aethylbenzol nach Friedel und Crafts[1]) führte zum p-Athylbenzophenon. Ich erhitzte Aethylbenzol mit Benzoylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid 3 Stunden auf 50° und erhielt so nach der Aufarbeitung eine gute Ausbeute eines schwach gelbgefärbten, bei 224—230° siedenden Öles.

p-Acetoaethylbenzol.

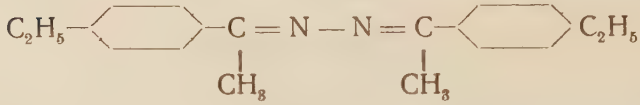
Ich erhielt diese Verbindung, indem ich anstatt des Benzoylchlorids im letzten Versuche Acetylchlorid auf das Aethylbenzol einwirken ließ. Beim Eingießen des von Schwefelkohlenstoff befreiten Reaktionsproduktes in Wasser färbte sich dasselbe unter Auftreten eines fruchtessenz-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1622.

artigen Geruches violett. Nach der weiteren Verarbeitung erhielt ich ein braunes Öl in geringer Menge, welches zwischen 240° und 250° siedete und ebenfalls den angenehmen Geruch aufwies.

Ich versuchte noch ein anderes Verfahren[1]), um womöglich eine bessere Ausbeute zu erzielen: 6 gr. Aethylbenzol und 7,5 gr. Acetylchlorid und 25 gr. Petroläther und 7,5 gr. Aluminiumchlorid ergaben ca. 1 Gramm desselben, anfangs gelb, hernach braungefärbten Öles, das unter 10 mm Druck bei 120° überging.

Darstellung des Azins.



½ gr. des so erhaltenen p-Acetoaethylbenzols wurde mit 5 Tropfen frisch dargestellten Hydrazinhydrat 4 Stunden im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres fand ich einen bräunlichen Kristallbrei, der auf dem Tonteller abgepreßt und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Ich gewann so das Azin in gelben Kristallen; Schmelzpunkt 104°. Es ist monotrop kristallinisch flüssig und hat 2 feste Phasen.

Analyse.

0,1102 gr Subst. gaben bei t = 20° und b = 754 mm
9,2 ccm N.

Für $C_{20}H_{24}N_2$

berechnet:	gefunden:
N = 9,59%	N = 9,42%.

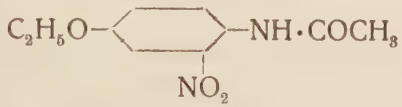
In gleicher Weise versuchte ich, das Azin des p-Aethylbenzophenon darzustellen. Nach 5 stündigem Erhitzen auf

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1558.

130° hatte noch keine Reaktion stattgefunden, weshalb ich weitere 5 Stunden auf 180° erhitzte. Es entstand ein gelbes Öl, welches nicht erstarrt.

Bei den folgenden Versuchen über Verbindungen mit einer orthoständigen Nitrogruppe ging ich aus vom o-Nitrophenetidin, das aus dem Phenacetin auf folgende Weise gewonnen wurde.

o-Nitrophenacetin.



Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich die von Autenrieth und Hinsberg[1]) angegebene Vorschrift: 20 gr. Phenacetin wurden mit 10 gr. HNO_3 nitriert in der Weise, daß zunächst mit verdünnter HNO_3 angeschüttelt und dann kleine Mengen stärkerer Säure zugegeben wurden. Es ergab sich ein gelber Kristallbrei, der aus verdünntem Weingeist umkristallisiert wurde. Nach dem Umkristallisieren erhielt ich 13 gr. des in weichen gelben Nadeln kristallisierenden o-Nitrophenacetins vom Schmelzpunkt 101°.

o-Nitrophenetidin.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem o-Nitrophenacetin nach dem Verhalten von Autenrieth und Hinsberg[1]) gelangte ich zu dem Nitrophenetidin. 5 gr. Nitrophenacetin mit 10 gr. ca. 15%iger KOH in Weingeist gekocht gaben eine gute Ausbeute, rote Nadeln, die aus Weingeist oft zolllang kristallisieren. Schmelzpunkt 111°.

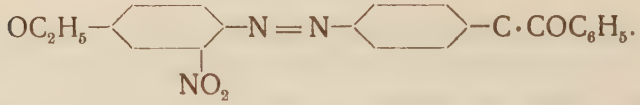
---

1) Archiv d. Pharm. 29, 456.

o-Nitrophenetidin und Benzaldehyd.

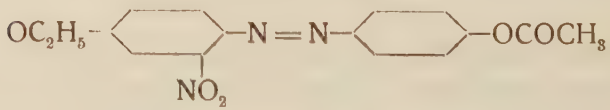
0,2 gr. o-Nitrophenetidin und 0,13 gr. Benzaldehyd wurden im Glycerinbade einige Stunden auf 130° erwärmt. Dabei resultierte ein roter Kristallbrei, der nach dem Umkristallisieren dieselben langen Nadeln und denselben Schmelzpunkt zeigte, wie der Ausgangskörper. Es hatte also keine Reaktion stattgefunden. Auch bei höherer Temperatur blieb das o-Nitrophenetidin unverändert.

Diazotieren des o-Nitrophenetidins, Kupplung mit Phenol und Darstellung der Benzoylverbindung.



Die salzsaure Diazolösung des o-Nitrophenetidins wird langsam unter Kühlung zu der alkalischen Phenollösung zugegeben. Aus dem braunen Gemisch scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure die Azoverbindung braun und ölig aus. Diese wird in Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die Benzoylverbindung kristillisiert aus Eisessig und Wasser in braunen, bei 105° schmelzenden Kristallen, die keine flüssig kristallinischen Eigenschaften aufweisen.

Acetylverbindung.



Die auf dem schon mehrfach beschriebenen Wege erhaltene Acetylverbindung ist ein brauner Kristallbrei, der aus heißem Wasser und etwas Weingeist in haarfeinen gelben Sternchen kristallisiert. Der Körper schmilzt bei 146° und hat keine liquokristalline Phase.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5N_3$

	gefunden:
N = 12,76 %	N = 12,86 %

Versuche zur Darstellung des Azoxyphenetidins.

Zunächst versuchte ich, die Reduktion des Nitrophenetidins durch Natriummethylat zu bewirken, jedoch vergebens; die erhaltenen roten Kristalle stimmen in Schmelzpunkt und Kristallform mit dem Ausgangskörper überein.

Ein anderer Versuch hatte das Verfahren von Wohl[1]) zum Vorbild. Das Nitrophenetidin wurde längere Zeit mit Zinkstaub, etwas Chlorammonium, Benzol und Wasser geschüttelt. Aber auch hier blieb der Erfolg aus; das Ausgangsmaterial war unverändert.

Bei einem dritten Versuche ersetzte ich das Chlorammonium durch Chlorcalcium, außerdem ließ ich Zinkstaub auf die siedend alkoholische Lösung einwirken: der Erfolg war derselbe. Das o-Nitrophenetidin erwies sich sogar als so beständig, daß es durch Destillation über Eisenspähnen zum Teil nicht zersetzt wurde.

Einen letzten Versuch unternahm ich nach dem von Loesner[2]) beschriebenen Verfahren: 1 gr. Nitrophenetidin und 1,5 gr. arsenige Säure und 2 gr. Na OH und 20 gr. Wasser wurden in einem mit Rückflußkühler und kleinem Rührwerk versehenen Kolben 8 Stunden zum Sieden erhitzt.

Auch unter diesen Bedingungen trat keine Reaktion ein.

Eine Reduktion findet aber statt, wenn man in alkalisch alkoholischer Lösung arbeitet.

Man kommt so aber nicht zum Azoxy-Azo- oder Hydrazo-phenetidin, sondern zum

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4150.
2) Journ. f. prakt. Chem. II 50, 564.

p-Aethoxyl-o-Phenylendiamin.[1])

Darstellung des Triazins.

Die schwarzbraune ölige Flüssigkeit, welche das entstandene Diamin enthält, wird nach Zincke[2]) mit HCl übersättigt und dann unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt bis zur Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier. Hierbei scheiden sich allmählich braune Flocken ab, die in Weingeist leicht, in heißem Wasser schwer löslich sind. Das Triazin kristallisiert aus heißem Wasser und wenig Weingeist in kleinen gelben Kriställchen, schmilzt oberhalb 180° und ist nicht kristallinisch-flüssig.

D. Über Chloramidobenzoesäure.

Reichardt[3]) erhielt beim Bromieren der p-Acetamidobenzoesäure in essigsaurer Lösung eine Monobrom-p-acetamidobenzoesäure, welche entacetyliert zur p-Amido-m-brombenzoesäure führte. Ich versuchte nun, in analoger Weise, durch Chlorieren der p-Acetamidobenzoesäure und Entacetylieren der erhaltenen Verbindung zu der entsprechenden Monochloramidobenzoesäure zu gelangen.

1) Archiv d. Pharm. 1891, S. 460.
2) A. 311, 290.
3) Diss. Halle 1909.

p-Acetamidobenzoesäure.

Ich erhielt diese Säure durch Behandeln von p-Amidobenzoesäure mit Essigsäureanhydrid nach dem von Reichardt[1]) angegebenen Verfahren.

Chlorieren der p-Acetamidobenzoesäure.

Ich suspendierte die Säure in mit wenig Wasser verdünntem Eisessig und leitete, zunächst in der Kälte, eine Stunde Chlorgas ein. Es ging fast alle Säure in Lösung und die Flüssigkeit färbte sich allmählich gelbrot. Auf Zusatz von viel Wasser erfolgte eine ganz geringe gelbweiße Fällung. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes dampfte ich die Flüssigkeit ein und nahm den Rückstand mit Sodalösung auf, aus welcher Lösung nach Zusatz von Salzsäure ein grauer Niederschlag ausfiel, der in heißem Wasser löslich ist. Durch Kochen mit Tierkohle erhielt ich den Körper rein in feinen, haarförmigen, gebogenen, farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 238—240°.

Ich versuchte nun durch Variation der Versuchsbedingungen dahin zu gelangen, daß das Reaktionsprodukt gleich beim Zusatz des Wassers ausfällt, das Eindampfen also vermieden wird. Es zeigte sich nämlich, daß der ursprünglich gelbweiße Niederschlag sich beim Eindampfen teilweise zersetzte und der Rückstand schließlich braunrote Farbe annahm, wodurch wiederum das Kochen mit Tierkohle erforderlich wurde.

Zunächst verringerte ich den Wasserzusatz, bis ich schließlich reinen Eisessig beim Chlorieren anwendete; außerdem erhöhte ich die Temperatur. Trotz allem aber gelang es mir nicht, den gewünschten Erfolg zu erzielen, nur eine geringe Vermehrung des Niederschlages war beim Erwärmen des Eisessigs auf 50—60° zu beobachten.

---

1) Diss. Halle 1909.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung geht die Säure in Lösung und kann nach Entfernung des gelösten Äthers (Durchsaugen von Luft) mit Salzsäure ausgefällt werden. Durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure erhielt ich dann die reine Säure, welche mit der durch Eindampfen oben erhaltenen übereinstimmt. Wahrscheinlich ist die vorliegende Säure ein Derivat einer Dichloracetamidobenzoesäure.

Entacetylierung der Dichloracetamidobenzoesäure.

Die freie Dichloramidobenzoesäure erhielt ich durch Erhitzen der oben beschriebenen Säure mit Salzsäure während $^3/_4$ Stunden auf dem Sandbade. Der abgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und aus Weingeist umkristallisiert. Die Säure ist leicht löslich in Aceton und kristallisiert in langen, farblosen rechteckigen Tafeln. Schmelzpunkt 268—270°.

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,1318 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 6,85 ccm Barytlösung vom Faktor f = 0,0937. (Indikator Phenolphtaleïn.)

Als Äquivalentgewicht für $C_7H_5O_2NCl_2$.

berechnet	gefunden
204.	205.

Analyse:

0,1066 gr Subst. gaben bei t = 25° und b = 755 mm 6,6 ccm N

Berechnet für $C_7H_5O_2NCl_2$

	gefunden
N = 6,81%	N = 6,83%.

Chlorbestimmung.

Berechnet	Gefunden
Cl = 34,42%	Cl = 33,3%

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, daß hier wahrscheinlich eine Dichloramidobenzolsäure vorliegt, daß also beim Chlorieren der p-Acetamidobenzoesäure nicht ein, sondern 2 Atome Chlor in den Benzolkern eingetreten sind.

Versuche zur Konstitutionsermittlung der Dichloramidobenzoesäure.

Beim Zutritt zweier Chloratome zu den schon vorhandenen beiden Substinenten gibt es verschiedene Strukturmöglichkeiten.

Um zu ermitteln, welche Struktur meiner Dichloramidobenzoesäure zuzuschreiben ist, habe ich folgende Versuche gemacht.

I. Überführung in das entsprechende Dichloramilin durch Abspaltung von Kohlendioxyd.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich:

1. Die Säure allein über ihren Schmelzpunkt — sie sublimiert unzersetzt.
2. Die Säure mit Wasser — keine Veränderung.
3. Die Säure mit Salzsäure — keine Veränderung.
4. Die Säure mit Natronkalk — sie verkohlt.

Da also auf diesem Wege eine Konstitutionsermittlung der entstandenen Säure nicht gelang, versuchte ich

II. die Überführung in die entsprechende Dichlorbenzoesäure.

Versuche nach dem Gattermannschen Verfahren[1]) die Aminogruppe gegen Wasserstoff auszutauschen, waren ver-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 58.

geblich. Es erfolgte keine Reaktion und ich konnte die unveränderte Säure zurückgewinnen.

Ferner versuchte ich den Ersatz in der Weise durchzuführen, daß ich in die siedende alkoholische Lösung der Säure gasförmige salpetrige Säure einleitete; aber auch dieses war erfolglos.

Infolgedessen blieb noch

III. die Überführung in Trichlorbenzoesäure zu versuchen.

Ich wandte das Verfahren von Sandmeyer[1]) an; es gelang mir aber auch hier nicht, die NH_2 Gruppe aus meiner Säure herauszubringen.

Dichloramidobenzoesäureaethylester.

$$C_6H_2(NH_2, Cl_2) — CO \cdot OC_2H_5$$

Dieser Ester wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1 Teil Säure mit 5 Teilen absol. Alkohol und 1 Teil conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingießen der Lösung in conc. Soda-Natriumacetat-Lösung gewonnen. Er fällt aus als gelbweißer Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Weingeist, Eisessig, Aceton und Tuluol leicht löslich ist. Er wurde umkristallisiert aus heißem Wasser und wenig Weingeist und kristallisiert in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 64°.

Diazotieren dieses Esters und Kupplung mit Phenol; Darstellung der Benzoylverbindung.

Ich verfuhr hierbei ebenso, wie ich bei früheren Kupplungen angegeben habe, diazotierte den Ester und ließ

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1633 und 2650.

die Diazolösung in eine alkalische Phenollösung einfließen. Aus der braunroten alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure das Kupplungsprodukt aus als anfangs fleischroter, später braun werdender Niederschlag. Dieser wurde in KOH gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die so erhaltene Benzoylverbindung ist gelbbraun, leicht löslich in heißem Weingeist und in Eisessig. Sie kristallisiert aus Weingeist in gelben Kristallen, die oberhalb 200° unter Zersetzung schmelzen.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Halle auf Anregung von Herrn Prof. Dr Vorländer angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Vorländer für die mir freundlichst gewährte Hilfe und Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Friedrich Adolf Mattenklodt, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 26. Oktober 1884 zu Bielefeld in Westfalen als Sohn des Konditors Karl Mattenklodt. Nachdem ich zunächst die I. Bürgerschule zu Bielefeld besucht hatte, verließ ich Ostern 1903 das Realgymnasium ebendort mit dem Zeugnis der Reife. Ich widmete mich dem Studium der Chemie, und zwar von Ostern 1903 bis Michaelis 1904 in Jena. Darauf bezog ich die Universität Halle, wo ich 1907 das Verbandsexamen und am 6. März 1911 das Rigorosum bestand.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Jena:

Knorr, Winkelmann, Wolff;

in Halle:

Aall, Baumert, Busse, Conrad, Doebner, Dorn, Ebbinghaus, Erdmann, Klebs, Leser, Tubandt, Uphues, Volhard, Vorländer.